



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 01 442 A 1**

⑰ Aktenzeichen: 198 01 442.2  
⑱ Anmeldetag: 16. 1. 98  
⑲ Offenlegungstag: 22. 7. 99

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 2/44**  
C 08 F 12/00  
C 08 F 18/02  
C 08 F 20/10  
C 08 F 22/10  
C 08 F 36/06  
C 08 F 14/06  
C 08 F 14/08  
C 08 F 10/00  
C 08 K 5/10  
C 08 J 3/03

**DE 198 01 442 A 1**

⑦ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦A Vertreter:  
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦B Erfinder:  
Gerst, Matthias, Dr., 67433 Neustadt, DE; Schuler,  
Bernhard, Dr., 68199 Mannheim, DE; Dames,  
Burkhardt, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤A Verfahren zur Verbesserung der Stabilität wässriger Polymerisatdispersionen

⑤B Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Stabilität wässriger Polymerisatdispersionen gegenüber thermischen und/oder mechanischen Einwirkungen, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man zu der wässrigen Polymerisatdispersion wenigstens ein Salz eines Bis-C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen gibt.

**DE 198 01 442 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Stabilität wäßriger Polymerisatdispersionen gegenüber thermischen und/oder mechanischen Belastungen (= Einwirkungen).

- 5 Wäßrige Polymerisatdispersionen stellen auf Grund der großen Oberfläche der dispergierten Polymerteilchen metastabile Systeme dar. Sie neigen dazu, unter Vergrößerung der in ihnen enthaltenen Polymerteilchen ihre Oberfläche zu verringern und auf diese Weise einen energetisch vorteilhafteren Zustand zu erreichen. In der Regel sind wäßrige Polymerisatdispersionen gegenüber diesen Veränderungen kinetisch stabil. Werden sie hingegen thermischen oder mechanischen Belastungen ausgesetzt, dann besteht die Gefahr der Teilchenvergrößerung. Thermische Belastungen von Polymerisatdispersionen treten beispielsweise auf beim physikalischen Desodorieren, z. B. beim Strippen der wäßrigen Dispersionen mit Wasserdampf oder beim Abdestillieren von Lösungsmitteln. Mechanische Belastungen erfahren wäßrige Polymerisatdispersionen insbesondere bei Prozessen, bei denen Scherkräfte auftreten, z. B. beim Rühren, Pumpen oder beim Filtrieren der Dispersionen.

- 15 Eine unkontrollierte Veränderung der Polymerteilchengrößen in wäßrigen Polymerisatdispersionen ist aus verschiedenen Gründen nicht erwünscht. Zum einen besteht die Gefahr, daß sich hierbei Mikrokoagulate (Stippen) bilden oder die Dispersion koaguliert und unbrauchbar wird. Zum anderen hängen eine Reihe anwendungstechnischer Eigenschaften, beispielsweise Viskosität und Filmbildung, von der konkreten Größe bzw. der Größenverteilung der Polymerisatteilchen in der wäßrigen Polymerisatdispersion ab. Eine nicht reproduzierbare Veränderung dieser Teilchengrößen ist daher im Hinblick auf die hohen anwendungstechnischen Anforderungen an wäßrige Polymerisatdispersionen zu vermeiden.

- 20 Grundsätzlich ist bekannt, daß oberflächenaktive Substanzen wie Emulgatoren und Schutzkolloide, letztere können als polymere Emulgatoren aufgefaßt werden, die Stabilität wäßriger Polymerisatdispersionen verbessern. Die üblicherweise zu diesem Zweck verwendeten oberflächenaktiven Substanzen sind jedoch nicht in der Lage, wäßrige Polymerisatdispersionen wirksam gegen Veränderungen der Teilchengrößenverteilung der dispergierten Polymerteilchen bei thermischen und/oder mechanischen Belastungen zu stabilisieren.

- 25 Die Verwendung von Natriumsalzen von Sulfobernsteinsäuredialkylestern zur Verbesserung des Netzvermögens wäßriger Polymerisatdispersionen ist bekannt (Technische Information der BASF, TI/ED 1342d, 1992). J. Schwartz (J. Coating Tech. 64, No. 812, 1992, S. 62) beschreibt die Verwendung des Natriumsalzes des Di-n-octylsulfobernsteinsäureesters zur Verbesserung der Qualität von Beschichtungen auf Basis wäßriger Polymerisatdispersionen.

- Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren bereitzustellen, das eine Stabilisierung wäßriger Polymerisatdispersionen wirksam gegenüber Veränderungen der Teilchengrößenverteilung erlaubt.

- 30 Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Zugabe von Salzen der Bis-C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester sulfonierter Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen zu wäßrigen Polymerisatdispersionen gelöst.

- Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Stabilität wäßriger Polymerisatdispersionen gegenüber thermischen und/oder mechanischen Einwirkungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wenigstens ein Salz eines Bis-C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen (= Salze S) zu der wäßrigen Polymerisatdispersion gibt.

- Unter C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl versteht man lineares oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, 2-Methylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylpentyl, n-Hexyl, 2-Methylhexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 2-Methylheptyl, 2-Propylheptyl, n-Octyl, 2-Methyloctyl, n-Nonyl, 2-Methylnonyl, n-Decyl, 2-Methyldecyl, n-Undecyl, 2-Methylundecyl, n-Dodecyl, 2-Methyldodecyl, n-Tridecyl, 2-Methyltridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl und n-Octadecyl. Beispiele für sulfonierte Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen sind sulfonierte Bernsteinsäure, sulfonierte Glutarsäure, sulfonierte Adipinsäure, sulfonierte Phthalsäure und sulfonierte Isophthalsäure.

- Bevorzugte Salze S sind die Salze von Bis-C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylestern sulfonierter Bernsteinsäure, insbesondere die Salze von Bis-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylestern sulfonierter Bernsteinsäure.

- Bevorzugt ist ferner, wenn es sich bei den Salzen S um die Kalium-, Calcium-, Ammonium- und insbesondere um die Natrium-Salze der vorgenannten, sulfonierten Dicarbonsäureester handelt. Ganz besonders bevorzugte Salze S sind die Natrium-Salze des Bis-n-octylesters und des Bis-2-ethylhexylesters der Sulfobernsteinsäure.

- Abhängig von der Stabilität der wäßrigen Polymerisatdispersion wird man in der Regel wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,2 Gew.-% und insbesondere wenigstens 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des dispergierten Polymers in der wäßrigen Polymerisatdispersion, wenigstens eines Salzes S der wäßrigen Polymerisatdispersion zusetzen. In der Regel wird man nicht mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des dispergierten Polymers in der wäßrigen Polymerisatdispersion, an Salz S einsetzen. Die zur Stabilisierung erforderliche Menge an Salz S wird mit zunehmender Größe der Polymerteilchen in der wäßrigen Polymerisatdispersion abnehmen. Polymerisate mit einer großen Anzahl negativer Ladungszentren erfordern ebenfalls eine geringere Menge an Salz S zur Stabilisierung als Polymere mit einer geringen Anzahl an negativen Ladungszentren. Negative Ladungszentren resultieren aus einpolymerisierten Monomeren mit sauren Gruppen. Die Anzahl der negativen Ladungszentren im Polymer ist naturgemäß vom pH-Wert der wäßrigen Polymerisatdispersion abhängig.

- 60 Die erfindungsgemäße, stabilisierende Wirkung der Salze S kommt insbesondere bei wäßrigen Polymerisatdispersionen zum Tragen, worin die Polymerteilchen einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser (d<sub>50</sub>-Wert) im Bereich von 50 bis 1000 nm und vorzugsweise im Bereich von 100 bis 600 nm aufweisen. Die statistische Verteilung der Polymerteilchendurchmesser kann sowohl monomodal als polymodal sein. Hier und im Folgenden wird als gewichtsmittlerer Teilchendurchmesser der Durchmesser angegeben, wie der von 50 Gew.-% der Polymerteilchen in der wäßrigen Dispersion über- bzw. unterschritten wird (d<sub>50</sub>-Wert). Die Ermittlung der Teilchengrößenverteilung in der wäßrigen Dispersion kann nach üblichen Methoden, beispielsweise mit einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend den Methoden von W. Scholtan und H. Langen, Kolloid-Z. Polymere 250 (1972), 782-796, bestimmt werden. Die Ultrazentrifugennmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe, aus der sich der d<sub>50</sub>-Wert in einfacher

Weise entnehmen läßt. Auf weitere Verfahren zur Bestimmung des Polymerteilchendurchmessers sei an dieser Stelle verwiesen (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. A21, S. 186).

Ferner stellt die Lichtdurchlässigkeit verdünnter Proben wäßriger Polymerisatdispersionen ein indirektes Maß für die Teilchengröße der Polymerisatteilchen dar (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, loc. cit.). Eine sich als Folge einer thermischen oder mechanischen Belastung ergebende Veränderung der Lichtdurchlässigkeit um mehr als 2 Prozentpunkte weist auf eine Änderung der mittleren Teilchengröße bzw. der Teilchengrößenverteilung in der wäßrigen Polymerisatdispersion hin.

In der Regel wird das Polymer in der wäßrigen Polymerisatdispersion eine Glasübergangstemperatur  $T_G$  im Bereich von  $-80$  bis  $+110^\circ\text{C}$  aufweisen. Die stabilisierende Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt vorzugsweise dann zum Tragen, wenn das Polymer in der wäßrigen Polymerisatdispersion eine Glasübergangstemperatur unterhalb  $80^\circ\text{C}$  und insbesondere unterhalb  $50^\circ\text{C}$  aufweist. Besonders bevorzugt kommt das erfindungsgemäße Verfahren zur Anwendung, wenn das Polymer in der wäßrigen Polymerisatdispersion eine Glasübergangstemperatur unterhalb  $30^\circ\text{C}$ , insbesondere unterhalb  $20^\circ\text{C}$  und ganz besonders bevorzugt unterhalb  $10^\circ\text{C}$  aufweist. Vorzugsweise wird das Polymer in der wäßrigen Polymerisatdispersion eine Glasübergangstemperatur oberhalb  $-60^\circ\text{C}$  und insbesondere oberhalb  $-50^\circ\text{C}$  aufweisen. Eine spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Stabilisierung wäßriger Polymerisatdispersionen, deren einpolymerisierte Polymerisate eine Glasübergangstemperatur  $T_G$  im Bereich von  $0$  bis  $-40^\circ\text{C}$  aufweisen. Die angegebenen Werte der Glasübergangstemperatur beziehen sich auf die sog. "Mid-point-temperature", wie sie gemäß ASTM D 3418-82 mittels DSC (differential scanning calorimetry) ermittelt wird.

Die Glasübergangstemperatur von Polymeren, die aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebaut sind, kann auch nach bekannten Verfahren abgeschätzt werden. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. 11) 1, 123 (1956) und Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei  $X^1, X^2, \dots, X^n$  die Massenbrüche  $1, 2, \dots, n$  und  $T_g^1, T_g^2, T_g^n$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren  $1, 2, \dots, n$  aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed, J. Wiley, New York 1989 bekannt.

In der Regel wird das erfindungsgemäße Verfahren auf wäßrige Polymerisatdispersionen angewendet, deren Polymere aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebaut sind. Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch auf wäßrige Dispersionen anderer Polymere, beispielsweise auf wäßrige Polyurethandispersionen oder Polyesterdispersionen, angewendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl auf solche Polymerisatdispersionen angewendet werden, die durch Überführung von Polymerlösungen oder Polymerschmelzen in wäßrige Dispersionen erhältlich sind (sog. Sekundärdispersionen), als auch auf solche Polymerisatdispersionen, die durch radikalische, wäßrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere M erhältlich sind (sog. Primärdispersionen).

Vorzugsweise sind die Polymere in den wäßrigen Polymerisatdispersionen aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebaut, d. h. durch Polymerisation, insbesondere durch radikalische, wäßrige Emulsionspolymerisation der Monomere M erhältlich.

Geeignete Monomere M umfassen in der Regel wenigstens ein Monomer M1, das ausgewählt ist unter vinylaromatischen Monomeren wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, ortho-Chlorstyrol oder Vinyltoluolen, den Vinylethern aliphatischer Monocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinylaurat und Vinylversat® (Vinylester verzweigter, aliphatischer Carbonsäuren mit 6 bis 11 C-Atomen, die als Versatic® X-Säuren der SHELL AG im Handel sind). Weiterhin kommen Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter  $C_3$ - $C_8$ -Mono- oder  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäuren, mit  $C_1$ - $C_{12}$ - und insbesondere  $C_1$ - $C_8$ -Alkanolen oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkanolen als Monomere M1 in Frage. Geeignete  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkanole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und 2-Ethylhexanol. Geeignete Cycloalkanole sind beispielsweise Cyclopentanol oder Cyclohexanol. Geeignet sind insbesondere Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure, der Maleinsäure, der Itaconsäure, der Citraconsäure oder der Fumarsäure. Speziell handelt es sich hierbei um (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäureisobutylester, (Meth)acrylsäure-tert.-butylester, (Meth)acrylsäure-1-hexylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester. Die Monomere M1 umfassen auch Monomere wie Butadien,  $C_2$ - $C_6$ -Olefine wie Ethylen, 1-Propen, 1-Buten, Isobuten und 1-Hexen sowie Vinyl- und Vinylidenchlorid.

In der Regel machen die Monomere M1 wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99,9 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 95 bis 99,5 Gew.-%, der zu polymerisierenden Monomere M aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Monomere M1: 25 bis 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 99 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 30 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Monomers M1a, ausgewählt unter den  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylestern, insbesondere unter den  $C_2$ - $C_8$ -Alkylestern der Acrylsäure und

0 bis 75 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers M1b, ausgewählt unter den  $C_1$ - $C_4$ -Alkylestern der Methacrylsäure, z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und tert.-Butylmethacrylat, und vinylaromatischen Monomeren, z. B. Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, wobei sich das Gewicht der Monomere M1a und M1b zu 100 Gew.-% addiert.

Die in den erfindungsgemäß zu stabilisierenden wäßrigen Polymerisatdispersionen dispergierten Polymere enthalten häufig auch Monomere einpolymerisiert, die eine saure funktionelle Gruppe aufweisen. Dies gilt insbesondere für solche

Polymere, die vinylaromatische Verbindungen und/oder einen oder mehrere der vorgenannten Alkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren einpolymerisiert enthalten. Beispiele für Monomere M2 mit sauren funktionellen Gruppen sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidoglykolsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, ferner die Halbestere ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanolen, z. B. Monomethylmaleinat und Mono-n-butylmaleinat. Zu den Monomeren M2 zählen auch Monomere mit Sulfonsäuregruppen und/oder Phosphonsäuregruppen oder deren Salze, insbesondere deren Alkalimetallsalze. Beispiele hierfür sind Vinyl- und Allylsulfonsäure, (Meth)acrylamidoethansulfonsäure, (Meth)acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Vinyl- und Allylphosphonsäure, (Meth)acryloxyethylphosphonsäure, (Meth)acrylamidoethanphosphonsäure und (Methacrylamido-2-methylpropanphosphonsäure. Die Monomere M2 werden, sofern erwünscht, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M, verwendet.

Weiterhin können die dispergierten Polymere auch Monomere M3 einpolymerisiert enthalten, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit, d. h. größer 60 g/l bei 25°C, aufweisen und die im Unterschied zu den Monomeren M2 keine neutralisierbare, saure Gruppe enthalten. Hierzu zählen die Amide der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid und Methacrylamid, N-Vinylactame, z. B. N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, ferner Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Monomere M3 werden, sofern erwünscht in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere M, eingesetzt, wobei die Monomere Acrylnitril und Methacrylnitril auch in Mengen bis zu 50 Gew.-%, und vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% vorliegen können.

Weiterhin können die dispergierten Polymere auch solche Monomere M4 einpolymerisiert enthalten, die die Vernetzungsdichte der Polymere erhöhen. Diese werden in untergeordneter Menge, in der Regel bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis 5 Gew.-% und insbesondere bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, mit einpolymerisiert. Die Monomere M4 umfassen Verbindungen, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Alkylol- oder eine Carbonylgruppe enthalten. Beispiele hierfür sind die N-Hydroxyalkyl- und N-Alkylolamide der  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid, die Hydroxyalkylester besagter ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutyl(meth)acrylat, ferner die ethylenisch ungesättigte Glycidylether und -ester, z. B. Vinyl-, Allyl- und Methallylglycidylether, Glycidylacrylat und -methacrylat, die Diacetonylamide der obengenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Diacetonyl(meth)acrylamid, und die Ester der Acetylessigsäure mit den obengenannten Hydroxyalkylestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Acetylacetoxyethyl(meth)acrylat. Weiterhin umfassen die Monomere M4 Verbindungen, die zwei nichtkonjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z. B. die Diester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Monocarbonsäuren. Beispiele für derartige Verbindungen sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Tricyclodeceny(meth)acrylat, N,N'-Divinylimidazolin-2-on oder Triallylcyanurat.

Je nach Anwendungszweck können die dispergierten Polymere auch modifizierende Monomere einpolymerisiert enthalten. Hierzu zählen hydrophob modifizierende Monomere, Monomere welche die Naßhaftung von Beschichtungen auf Basis wäßriger Polymerisatdispersionen erhöhen, und solche Monomere, welche die Pigmentbindekraft wäßriger Polymerisatdispersionen verbessern, sofern die Polymerisatdispersionen als Bindemittel für Dispersionsfarben eingesetzt werden.

Monomere, welche die Naßhaftung verbessern, umfassen insbesondere polymerisierbare Derivate des Imidazolidin-2-ons (siehe z. B. EP-A 184 091, US 4,219,454). Monomere, welche die Pigmentbindekraft wäßrige Polymerisatdispersionen verbessern, sind bekanntermaßen Siloxangruppen enthaltende Monomere (siehe z. B. EP-A 327 006, EP-A 327 376).

Ferner können die in den erfindungsgemäß zu stabilisierenden, wäßrigen Polymerisatdispersionen dispergierten Polymere auch hydrophob- und/oder hydrophilmodifizierende Monomere einpolymerisiert enthalten. Hydrophobmodifizierende Monomere sind insbesondere solche Monomere mit einer geringen Wasserlöslichkeit (d. h. kleiner 0,01 g/l bei 25 °C). Hierzu zählen beispielsweise die C<sub>13</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Stearylacrylat und Stearylmethacrylat, die Vinyl- und Allylester von gesättigten Fettsäuren, z. B. Vinylstearat, ferner Olefine mit mehr als 6 C-Atomen, und C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituierte, vinylaromatische Verbindungen, z. B. tert.-Butylstyrol.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu stabilisierenden wäßrigen Polymerisatdispersionen erfolgt vorzugsweise durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation der genannten Monomere in Gegenwart wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators und gegebenenfalls einer grenzflächenaktiven Substanz.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide, z. B. Alkalimetallperoxodisulfate als auch um Azoverbindungen handeln. Als Polymerisationsinitiatoren werden häufig auch sog. Redoxinitiatoren verwendet, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z. B. tert.-Butylhydroperoxid mit Schwefelverbindungen, z. B. dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfonsäure, Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumthiosulfat oder Acetonbissulfit oder Wasserstoffperoxid mit Ascorbinsäure. Auch werden kombinierte Systeme verwendet, die eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung enthalten, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriumsalz der Hydroxymethansulfonsäure, Acetonbissulfit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriumbisulfit und anstelle von Wasserstoffperoxid organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid oder Alkaliperoxodisulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfat verwendet werden. Ebenfalls bevorzugte Initiatoren sind Peroxodisulfate, wie Natriumperoxodisulfat. Vorzugsweise beträgt die Menge der eingesetzten radikalischen Initiatorsysteme, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, 0,1 bis 2 Gew.-%.

Für die Durchführung der Emulsionspolymerisation geeignete grenzflächenaktive Substanzen sind die üblicherweise für diese Zwecke eingesetzten Schutzkolloide und Emulgatoren. Die grenzflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Stärke- und Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 411-420. Auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden können verwendet werden. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 liegen. Sie können sowohl anionischer als auch nichtionischer Natur sein.

Zu den anionischen Emulgatoren zählen Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208). Geeignete anionische Emulgatoren sind auch die vorgenannten Salze S, insbesondere die Salze sulfonierter Bernsteinsäure-di-C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-alkylester, und hierunter besonders bevorzugt die Natriumsalze.

Bevorzugte anionische Emulgatoren sind auch Mono- und Di-C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylderivate des zweifach sulfonierten Diphenylethers bzw. seiner Salze. Besonders bevorzugt sind die Mono- und Di-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylderivate. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company). Die Verbindungen sind z. B. aus der US-A-4,269,749 bekannt und im Handel erhältlich.

Neben den genannten anionischen Emulgatoren können auch nichtionische Emulgatoren verwendet werden. Geeignete nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), Ethoxylate langkettiger Alkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>), sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymer. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest: C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, mittlerer Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50) und darunter besonders bevorzugt solche auf Basis von nativen Alkoholen oder Oxoalkoholen mit einem linearen oder verzweigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest und einem Ethoxylierungsgrad von 8 bis 50.

Das Molekulargewicht der Polymerisate kann durch Zugabe geringer Mengen, in der Regel bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, einer oder mehrerer, das Molekulargewicht regelnder Substanzen, z. B. organische Thioverbindungen, Silane, Allylalkohole oder Aldehyde eingestellt werden.

Die Emulsionspolymerisation kann sowohl kontinuierlich als auch nach der Batchfahrweise, vorzugsweise nach einem halbkontinuierlichen Verfahren erfolgen. Dabei können die zu polymerisierenden Monomere kontinuierlich, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, dem Polymerisationsansatz zugeführt werden.

Neben der sautfreien Herstellungsweise kann zur Einstellung einer definierten Polymerteilchengröße die Emulsionspolymerisation nach dem Saatlatex-verfahren oder in Gegenwart von in situ hergestellten Saatlatex erfolgen. Verfahren hierzu sind bekannt und können dem Stand der Technik entnommen werden (siehe EP-B 40419, EP-A-614 922, EP-A-567 812 und dort zitierte Literatur sowie "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, S. 847).

Vorzugsweise wird die Polymerisation in Anwesenheit von 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1,5 Gew.-% eines Saatlatex (Feststoffgehalt des Saatlatex, bezogen auf Gesamtmonomermenge), vorzugsweise mit vorgelegtem Saatlatex (Vorlagensaat) durchgeführt. Der Latex weist in der Regel eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 10 bis 100 nm und insbesondere 20 bis 50 nm auf. Seine konstituierenden Monomere sind beispielsweise Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und Mischungen davon, wobei der Saatlatex in untergeordnetem Maße auch Monomere M2 oder M3, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerisatteilchen im Saatlatex, einpolymerisiert enthalten kann.

Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur sind von untergeordneter Bedeutung. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 95°C und besonders bevorzugt zwischen 50 und 90°C.

Im Anschluß an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es gegebenenfalls erforderlich, die erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie Restmonomeren und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z. B. in der DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 sowie in der DE-A 44 35 422 aufgeführt sind, erfolgen. Bevorzugt wird die Nachpolymerisation mit einem Redoxinitiatorsystem aus wenigstens einem organischen Peroxid und einem organischen Sulfit durchgeführt.

Auf dem Wege der Emulsionspolymerisation sind grundsätzlich Dispersionen mit Feststoffgehalten bis zu etwa 80 Gew.-% (Polymergehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion) erhältlich. Aus praktischen Erwägungen werden in der Regel für die meisten Anwendungszwecke Polymerisatdispersionen mit Feststoffgehalten im Bereich von 30 bis 70 Gew.-% bevorzugt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren gibt man die Salze S zu der wäßrigen Polymerisatdispersion. Sofern die wäßrigen Polymerisatdispersionen durch radikalische, wäßrige Emulsionspolymerisation hergestellt werden, ist es grundsätzlich auch denkbar, die Salze S bereits zur Herstellung der wäßrigen Polymerisatdispersionen einzusetzen. Dies ist grundsätzlich möglich, jedoch ist in diesem Fall die stabilisierende Wirkung deutlich geringer. Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, die Salze S erst im Anschluß an die Polymerisationsreaktion der wäßrigen Polymerisatdispersion zuzusetzen.

Sofern die wäßrige Polymerisatdispersion im Anschluß an ihre Herstellung chemisch oder physikalisch desodoriert wird, setzt man vorzugsweise die Salze S der wäßrigen Polymerisatdispersion vor ihrer Desodorierung zu. Vorzugsweise werden die Salze S vor einem Filtrationsvorgang oder einem Pumpvorgang zugesetzt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die wäßrigen Polymerisatdispersionen gegenüber mechanischen und thermischen Belastungen stabilisiert. Insbesondere bei Einwirkung von Scherkräften, wie sie z. B. beim Rühren, Pumpen, Filtrieren oder Konfektionieren wäßriger Dispersionen auftreten, erweisen sich die erfindungsgemäß behandelten wäßrigen Polymerisatdispersionen stabil. Auch gegenüber thermischen Belastungen, wie sie beispielsweise bei einer physikalischen Desodorierung auftreten, sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Dispersionen besser stabilisiert. Zudem weisen die erfindungsgemäß behandelten Dispersionen auch eine höhere Stabilität gegenüber der Zugabe von Salzen (Eintrag von Elektrolyt) auf.

Die verbesserte Stabilität der Dispersion äußert sich nicht nur in einer verringerten Neigung der Dispersionen zur Bildung von Koagulat (Stippenbildung), sondern auch in einer erhöhten Stabilität der Dispersionen gegenüber Aggregation der Polymerteilchen unter Veränderung der Teilchengrößenverteilung. Eine Veränderung der Teilchengröße, charakterisiert durch eine Änderung des LD-Wertes, wird selbst bei länger anhaltenden thermischen oder mechanischen Belastungen der Dispersion nicht, oder nur in geringfügigem Ausmaß beobachtet. Aus diesem Grunde sind die nach dem erfindungsgemäßen verfahren stabilisierten, wäßrigen Polymerisatdispersionen insbesondere für Anwendungen geeignet, bei denen hohe Scherkräfte auftreten, beispielsweise bei der Herstellung oder Behandlung von Papier oder der Herstellung von Folien, die mit Polymerisatdispersionen beschichtet werden.

Die im Folgenden angegebenen Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

## Beispiele

### I. Analytik

#### Bestimmung der Teilchengröße und Teilchenzahl der Polymerisatteilchen

Die Teilchengrößenverteilung der Polymerisatteilchen wurde mit der sogenannten Coupling-PSD-Technik in der analytischen Ultrazentrifuge bestimmt (siehe W. Mächtle, Angewandte makromolekulare Chemie, 1988, 162, S. 35-42).

#### Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit

Die Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit erfolgte an verdünnten wäßrigen Polymerisatdispersionen, die mittels entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 0,01 Gew.-% verdünnt worden waren. Angegeben ist die relative Lichtdurchlässigkeit für Weißlicht (Osram-Birne, Typ 8100; Detektor Selen-Photoelement mit maximaler Empfindlichkeit bei 550 nm) gegenüber Wasser (Küvettenlänge 2,5 cm).

### II. Herstellung der Dispersionen (allgemeine Vorschrift)

In einem Polymerisationsreaktor wurden 116 g entionisiertes Wasser und 0,28 g Polystyrol-Saatpolymer (in Form einer wäßrigen Dispersion;  $d_{50} = 30$  nm) vorgelegt und auf 85°C erwärmt. Unter Beibehaltung der Temperatur gab man 10% des Initiatorzulaufs in die Vorlage. Nach 5 Minuten gab man unter Beibehaltung der Temperatur zeitgleich beginnend innerhalb 180 Minuten Monomerzulauf und Initiatorzulauf in den Polymerisationsreaktor. Die Polymerisationstemperatur wurde danach weitere 30 Minuten beibehalten. Dann gab man bei 85°C 5,6 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen tert.-Butylhydroperoxid-Lösung und 7,5 g einer wäßrigen Lösung des Natriumbisulfit-Adduktes von Aceton (12%ig) zu. Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur und neutralisierte die Dispersion mit 15 gew.-%iger Natronlauge auf pH = 7. Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 55 bis 57 Gew.-%.

Monomerzulauf: wäßrige Emulsion aus

275,0 g entionisiertem Wasser

560,0 g Monomere (siehe Tabelle 1)\*

x g Emulgator (siehe Tabelle 1)\*\*

0,3 g tert.-Dodecylmerkaptan

\* Art und relative Menge sind in Tabelle 1 angegeben

\*\* Art und relative Menge sind in Tabelle 1 angegeben; die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf 100 Gew.-% Monomere: 0,1 Gew.-% entsprechen somit 0,56 g Emulgator.

Initiatorzulauf: Lösung von

2,8 g Natriumperoxodisulfat in

37,2 g Wasser.

Die Zusammensetzung der wäßrigen Polymerisatdispersionen hinsichtlich der Monomere und der für die Polymerisation verwendeten Emulgatoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Disper- sion	Monomere [Gew.-%]	Emulgatoren <sup>1)</sup> [Gew.-%]	LD [%] <sup>1)</sup>	
			vor	nach
D1	84 BA; 15 MMA; 1 AS	0,3 E2; 0,4 E1	35	15
D2	84 BA; 13 S; 3 AS	0,6 E1; 0,4 E3	35	8
D2a	84 BA; 13 S; 3 AS	0,6 E1; 0,4 E2	33	14
D2b	84 BA; 13 S; 3 AS	0,6 E3; 0,4 E2	33	9
D3	51 BA; 33 EHA; 13 S; 3 AS	0,6 E1; 0,4 E3	33	6
D4	74 BA; 25 S; 1 AS	0,4 E1; 0,3 E2	28	14
D5	84 BA; 15 MMA; 1 AS	0,5 E1; 0,3 E2	37	13
D5a	84 BA; 15 MMA; 1 AS	0,5 E3; 0,3 E2	36	17

1) Emulgatormenge, bezogen auf Gesamtmonomermenge

2) Lichtdurchlässigkeit der nicht nachgeseiften Dispersion vor und nach der Scherung

BA n-Butylacrylat

EHA 2-Ethylhexylacrylat

MMA Methylmethacrylat

S Styrol

AS Acrylsäure

E1 DOWFAX® 2A1 (DOWCHEMICAL); Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäure-Natriumsalz

E2  $\alpha$ -Sulfo- $\omega$ -dodecylloxypolyethylenoxid (ca. 30 EO-Einheiten); DISPONIL FES 77 der Fa. HENKEL KGaA

E3 Bis-2-ethylhexylsulfobernsteinsäure-Natriumsalz

### III. Bestimmung der Stabilität nachgeseifter Polymerisatdispersionen

Die Bestimmung der Stabilität erfolgte durch Ermittlung der Scherstabilität der wäßrigen Polymerisatdispersionen. Zu diesem Zweck behandelte man die wäßrige Polymerisatdispersion in einer Scherapparatur (Dispermat, VMA Getzmann GmbH, D-51580 Reichshof) mit einer rotierenden Scheibe (Dissolver-Scheibe; Ø 20 mm mit 5 mm Innenloch, 16 Zähne; VMA Getzmann GmbH) bei 10 000 U/min für 10 min. Die Lichtdurchlässigkeit wurde vor und nach der Scherung ermittelt. Eine Abweichung der Lichtdurchlässigkeit um mehr als 2 Prozentpunkte weist auf eine Änderung der Größenverteilung der Polymerisatteilchen in der wäßrigen Polymerisatdispersion hin. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2a, 2b, 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 2a

Bsp.	Disper- sion	Emulgator <sup>1)</sup> [Gew.-%]	LD <sup>2)</sup> [%]	
			vor	nach
V1	D1	---	35	15
V2	D1	E1; 0,5	36	12
3	D1	E3; 0,5	36	36
4	D1	E3; 0,75	37	35
5	D1	E1; 0,5 + E3; 0,5	36	38

1) nachträglich zugegebener Emulgator, bezogen auf das Gewicht des Polymerisats in der Dispersion

2) Lichtdurchlässigkeit der Dispersion vor und nach der Scherung

E1 DOWFAX® 2A1 (DOWCHEMICAL)

E2 DISPONIL FES 77 (HENKEL KGaA)

E3 Bis-2-ethylhexylsulfobernsteinsäure-Natriumsalz

E4 Natriumlaurylsulfat

## DE 198 01 442 A 1

Tabelle 2b

Beispiel	Dispersion	Emulgator <sup>1)</sup> [Gew.-%]	LD <sup>2)</sup> [%]	
			vor	nach
6	D2	E3 0,8	35	36
V7	D2	E1 0,8	35	11
V8	D2	E4 0,8	35	22
V9	D2	E5 0,8	35	30
V10	D2	E2 0,8	35	11
V11	D2	E6 0,8	35	8
V12	D3	E3 0,8	33	32
V13	D3	E1 0,8	33	10
V14	D3	E4 0,8	33	7
V15	D3	E5 0,8	33	6
V16	D3	E2 0,8	33	12
V18	D3	E6 0,8	33	10
V19	D1	E7 0,8	35	14
V20	D2	E7 0,8	35	29
V21	D3	E7 0,8	33	16

1) nachträglich zugegebener Emulgator, bezogen auf das Gewicht des Polymerisats in der Dispersion

2) Lichtdurchlässigkeit der Dispersion vor und nach der Scherung

E5 Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz

35 E6  $\alpha$ -Sulfo- $\omega$ -dodecylloxypolyethylenoxid-Natriumsalz (2,5 EO)

E7 ethoxiliertes iso-Tridecanol (8 EO)

Tabelle 3

Beispiel	Dispersion	Emulgator <sup>1)</sup> [Gew.-%]	LD <sup>2)</sup> [%]	
			vor	nach
V22	D4	---	28	14
V23	D4	E1 0,75	28	23
V24	D4	E2 0,75	28	20
25	D4	E3 0,75	28	28

50 1) nachträglich zugegebener Emulgator, bezogen auf das Gewicht des Polymerisats in der Dispersion

2) Lichtdurchlässigkeit der Dispersion vor und nach der Scherung

Tabelle 4

Bei- spiel	Disper- sion	Emulgator [Gew.-%]		LD <sup>3)</sup> [%]	
		vor <sup>1)</sup>	nach <sup>2)</sup>	vor	nach
26	D2a	E1 (0,6); E2 (0,4)	E3 (0,6)	33	33
V27	D2b	E3 (0,6); E2 (0,4)	E1 (0,6)	33	14
28	D5	E1 (0,5); E2 (0,3)	E3 (0,5)	37	38
V29	D5a	E3 (0,5); E2 (0,3)	E1 (0,5)	36	25

65

1) Emulgator während der Polymerisation

2) Emulgator nach Polymerisation

3) Lichtdurchlässigkeit vor und nach der Scherung



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Stabilität wäßriger Polymerisatdispersionen gegenüber thermischen und/oder mechanischen Einwirkungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man wenigstens ein Salz eines Bis-C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen (= Salze S) zu der wäßrigen Polymerisatdispersion gibt. 5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze S ausgewählt sind unter den Salzen von Bis-C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylestern sulfonierter Bernsteinsäure.
3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Salz S in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymers in der wäßrigen Polymerisatdispersion, zu- 10 setzt.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatteilchen in der wäßrigen Polymerisatdispersion eine gewichtsmittlere Teilchengröße d<sub>50</sub> im Bereich von 50 bis 1000 nm aufweisen.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer eine Glas- 15 übergangstemperatur T<sub>G</sub> im Bereich von -80°C bis +110°C aufweist.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebaut ist, die wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M, eines oder mehrerer Monomere M1 umfassen, die ausgewählt sind unter vinylaromatischen Mono- 20 meren, den Vinylestern aliphatischer Monocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, den C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylestern und den C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylestern ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, Butadien, Vinyl- und Vinylidenchlorid und C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefinen.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere M1 umfassen:
  - 25 bis 100 Gew.-% wenigstens eines Monomers M1a, ausgewählt unter den C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylestern der Acryl- 25 säure und
  - 0 bis 75 Gew.-% wenigstens eines Monomers M1b, ausgewählt unter den C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern der Methacrylsäure und vinylaromatischen Monomeren,
 wobei sich das Gewicht der Monomeren M1a und M1b zu 100 Gew.-% addiert.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere M
  - 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M, wenigstens eines ethylenisch unge- 30 sättigten Monomers M2, das wenigstens eine saure funktionelle Gruppe aufweist,
 umfassen.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Polymerisatdispersion durch radikalische, wäßrige Emulsionspolymerisation der Monomeren M erhältlich ist.
10. Verwendung der Salze von Bis-C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylestern sulfonierter Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen (= Salze S) zur Verbesserung der Stabilität wäßriger Polymerisatdispersionen gegenüber thermischen und/oder mechani- 35 schen Einwirkungen.

40

45

50

55

60

65

First Hit

End of Result Set

☐ **Generate Collection** **Print**

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jul 22, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-406094

DERWENT-WEEK: 200254

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Improving the stability of aqueous polymer dispersions against thermal and/or mechanical stress

INVENTOR: DAMES, B; GERST, M ; SCHULER, B

PATENT-ASSIGNEE: BASF AG (BADI)

PRIORITY-DATA: 1998DE-1001442 (January 16, 1998)

**Search Selected****Search ALL****Clear**

## PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	DE 19801442 A1	July 22, 1999		009	C08F002/44
<input type="checkbox"/>	US 6426377 B1	July 30, 2002		000	C08K005/36
<input type="checkbox"/>	WO 9936444 A1	July 22, 1999	G	000	C08F002/26
<input type="checkbox"/>	EP 1047715 A1	November 2, 2000	G	000	C08F002/26
<input type="checkbox"/>	JP 2002509165 W	March 26, 2002		026	C08L101/00

DESIGNATED-STATES: JP US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE BE  
DE ES FR GB IT NL

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
DE 19801442A1	January 16, 1998	1998DE-1001442	
US 6426377B1	January 15, 1999	1999WO-EP00212	
US 6426377B1	July 14, 2000	2000US-0581552	
US 6426377B1		WO 9936444	Based on
WO 9936444A1	January 15, 1999	1999WO-EP00212	
EP 1047715A1	January 15, 1999	1999EP-0904783	
EP 1047715A1	January 15, 1999	1999WO-EP00212	
EP 1047715A1		WO 9936444	Based on
JP2002509165W	January 15, 1999	1999WO-EP00212	
JP2002509165W	January 15, 1999	2000JP-0540159	
JP2002509165W		WO 9936444	Based on

INT-CL (IPC): C08 F 2/26; C08 F 2/44; C08 F 10/00; C08 F 12/00; C08 F 14/06; C08 F 14/08; C08 F 18/02; C08 F 20/10; C08 F 22/10; C08 F 36/06; C08 J 3/00; C08 J 3/03; C08 J 3/075; C08 K 5/10; C08 K 5/36; C08 K 5/42; C08 L 33/06; C08 L 101/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19801442A  
BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A method for improving the thermal and/or mechanical stability of aqueous polymer dispersions by adding salt(s) of bis-(4-18C alkyl esters) of sulfonated 4-8C dicarboxylic acids to the dispersion.

USE - Salts of bis-(4-18C alkyl esters) of sulfonated 4-8C dicarboxylic acids are used to improve the stability of aqueous polymer dispersions towards thermal and/or mechanical stress (claimed). The stabilized dispersions are used in the production or treatment of paper and for film-coating applications.

ADVANTAGE - Aqueous polymer dispersions are effectively stabilized against changes in particle size distribution (coagulation and/or aggregation) caused by heating (e.g. deodorising), stirring, pumping, filtration (or other mechanical processing operations) and the addition of electrolytes.

ABSTRACTED-PUB-NO: US 6426377B  
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

NOVELTY - A method for improving the thermal and/or mechanical stability of aqueous polymer dispersions by adding salt(s) of bis-(4-18C alkyl esters) of sulfonated 4-8C dicarboxylic acids to the dispersion.

USE - Salts of bis-(4-18C alkyl esters) of sulfonated 4-8C dicarboxylic acids are used to improve the stability of aqueous polymer dispersions towards thermal and/or mechanical stress (claimed). The stabilized dispersions are used in the production or treatment of paper and for film-coating applications.

ADVANTAGE - Aqueous polymer dispersions are effectively stabilized against changes in particle size distribution (coagulation and/or aggregation) caused by heating (e.g. deodorising), stirring, pumping, filtration (or other mechanical processing operations) and the addition of electrolytes.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

DERWENT-CLASS: A18 A82 A97 E19 F09 G02  
CPI-CODES: A12-B03A; E05-A; E10-A09B8; F05-A06B; G02-A05C;